

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-288354

(43)Date of publication of application : 16.10.2001

(51)Int.Cl.

C08L 69/00

C08F279/02

C08L 51/04

C08L101/00

(21)Application number : 2000-105240 (71)Applicant : **TECHNO POLYMER CO LTD**(22)Date of filing : 06.04.2000 (72)Inventor : **TOYOSHIMA TETSUO
TOYODA TOSHIYUKI
ITO YASUHIKO
Iwai KAZUKI****(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION****(57)Abstract:****PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a thermoplastic resin composition having excellent surface impact strength and excellent molding processability.**SOLUTION:** This thermoplastic resin composition comprising 20 to 60 wt.% of (A) a rubber-reinforced resin containing (A1) a grafted rubbery polymer and 40 to 80 wt.% of (B) an aromatic polycarbonate having a weight-average mol.wt. of 16,000 to 30,000, characterized in that the particles of (A1) the grafted rubbery polymer have a distribution comprising ≥ 30 wt.% of the particles having particle diameters of 80 nm to 200 nm, ≤ 70 wt.% of the particles having particle diameters of 200 nm to 350 nm, and ≤ 15 wt.% of the particles having particle diameters of ≥ 350 nm. (A) The rubber-reinforced resin contains (A1) the grafted rubbery polymer obtained by polymerizing compounds such as an aromatic vinyl compound and a vinyl cyanide compound in the presence of (a) a rubbery polymer having a glass transition temperature of $\leq -40^\circ\text{C}$. The content of (a) the rubbery polymer in (A) the rubber-reinforced resin is 10 to 70 wt.%, and the graft rate of (A1) the grafted rubbery polymer is 20 to 100%.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 10.11.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑥

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-288354

(P2001-288354A)

(43) 公開日 平成13年10月16日 (2001.10.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テックポート (参考)
C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00	4 J 0 0 2
C 0 8 F 279/02		C 0 8 F 279/02	4 J 0 2 6
C 0 8 L 51/04		C 0 8 L 51/04	
101/00		101/00	

審査請求 未請求 請求項の数 5, O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2000-105240 (P2000-105240)	(71) 出願人	396021575 テクノポリマー株式会社 東京都中央区京橋一丁目18番1号
(22) 出願日	平成12年4月6日 (2000.4.6)	(72) 発明者	豊島 哲郎 東京都中央区京橋1丁目18番1号 テクノ ポリマー株式会社内
		(72) 発明者	豊田 利幸 東京都中央区京橋1丁目18番1号 テクノ ポリマー株式会社内
		(74) 代理人	100094190 弁理士 小島 清路

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 面衝撃強度及び成形加工性に優れる熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 本組成物は、グラフト化ゴム質重合体 (A1) を含むゴム強化樹脂 (A) 20～60重量%、及び重量平均分子量が16,000～30,000の芳香族ポリカーボネート (B) 40～80重量%を含み、グラフト化ゴム質重合体 (A1) の粒子が、粒子径80nm以上200nm未満の粒子が30重量%以上、粒子径200nm以上350nm未満の粒子が70重量%以下、粒子径350nm以上の粒子が15重量%以下である分布を有する。ゴム強化樹脂 (A) はガラス転移温度が-40℃以下であるゴム質重合体 (a) の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアニ化ビニル化合物等の化合物 (b) が重合して得られるグラフト化ゴム質重合体 (A1) を含み、ゴム強化樹脂 (A) 中のゴム質重合体 (a) の含有率が10～70重量%、グラフト化ゴム質重合体 (A1) のグラフト率が20～100%である。

(2)

特開2001-288354

【特許請求の範囲】

【請求項1】 グラフト化ゴム質重合体(A1)を含む下記に示すゴム強化樹脂(A)20~60重量部及び重量平均分子量が16,000~30,000の芳香族ポリカーボネート(B)40~80重量部(但し、(A)+(B)=100重量部)を含む熱可塑性樹脂組成物であって、

上記グラフト化ゴム質重合体(A1)の粒子が、粒子径80nm以上200nm未満の粒子が30重量%以上、粒子径200nm以上350nm未満の粒子が70重量%以下、粒子径350nm以上の粒子が15重量%以下である分布を有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。上記ゴム強化樹脂(A)は、ガラス転移温度が-40℃以下であるゴム質重合体(a)の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル化合物、酸無水物単量体化合物及びマレイミド系化合物の群から選ばれる少なくとも一種の化合物(b)を重合して得られる上記グラフト化ゴム質重合体(A1)を含み、上記ゴム強化樹脂(A)中の上記ゴム質重合体(a)の含有率が10~70重量%であり、且つグラフト化ゴム質重合体(A1)のグラフト率が20~100%である。

【請求項2】 グラフト化ゴム質重合体(A1)を含む下記に示すゴム強化樹脂(A)20~60重量部及び重量平均分子量が16,000~30,000の芳香族ポリカーボネート(B)40~80重量部(但し、(A)+(B)=100重量部)を含む熱可塑性樹脂組成物であって、

上記ゴム強化樹脂(A)は、粒子径80nm以上200nm未満の粒子が30重量%以上、粒子径200nm以上350nm未満の粒子が70重量%以下、粒子径350nm以上の粒子が15重量%以下である分布を有し、且つガラス転移温度が-40℃以下であるゴム質重合体(a)の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル化合物、酸無水物単量体化合物及びマレイミド系化合物の群から選ばれる少なくとも一種の化合物(b)が重合して得られる上記グラフト化ゴム質重合体(A1)を含み、上記ゴム強化樹脂(A)中の上記ゴム質重合体(a)の含有率が10~70重量%であり、且つグラフト化ゴム質重合体(A1)のグラフト率が20~100%であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 ゴム強化樹脂(A)20~60重量部及び重量平均分子量が16,000~30,000の芳香族ポリカーボネート(B)40~80重量部(但し、(A)+(B)=100重量部)を含む熱可塑性樹脂組成物であって、

上記ゴム強化樹脂(A)は、所定の粒子径分布を有し、且つガラス転移温度が-40℃以下である第1ゴム質重合体(a1)の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン

化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル化合物、酸無水物単量体化合物及びマレイミド系化合物の群から選ばれる少なくとも一種の第1単量体化合物(b1)がグラフト率が20~100%となるよう重合して得られる第1グラフト化ゴム質重合体(A11)と、前記の粒子径分布と異なる所定の粒子径分布を有し、且つガラス転移温度が-40℃以下である第2ゴム質重合体(a2)の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル化合物、酸無水物単量体化合物及びマレイミド系化合物の群から選ばれる少なくとも一種の第2単量体化合物(b2)がグラフト率が20~100%となるよう重合して得られる第2グラフト化ゴム質重合体(A12)と、の少なくとも2種を含み、

少なくとも上記第1グラフト化ゴム質重合体(A11)及び上記第2グラフト化ゴム質重合体(A12)の二種を含むゴム強化樹脂(A)中のグラフト化ゴム質重合体の粒子径分布は、粒子径80nm以上200nm未満の粒子が30重量%以上、粒子径200nm以上350nm未満の粒子が70重量%以下、粒子径350nm以上の粒子が15重量%以下であり、

ゴム強化樹脂(A)中のゴム質重合体(a)全量の含有率が10~70重量%であり、少なくとも前記第1単量体化合物(b1)及び前記第2単量体化合物(b2)の二種を含む化合物(b)全量が30~90重量%(但し、上記ゴム質重合体(a)全量及び上記化合物(b)全量の合計が100重量%である。)であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 ゴム強化樹脂(A)が、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル化合物、酸無水物単量体化合物及びマレイミド系化合物の群から選ばれる少なくとも一種の化合物(b)を別途重合して得られる重合体を含有する請求項1乃至3いずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 上記ゴム強化樹脂(A)のアセトン可溶分の重量平均分子量が60,000~180,000である請求項1乃至4いずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゴム強化樹脂及び芳香族ポリカーボネートを含む熱可塑性樹脂組成物に関し、更に詳しくは、面衝撃強度及び成形加工性に優れる熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、ABS樹脂は、成形品の表面外観、成形加工性、機械的性質等が優れていることから、電気・電子分野、OA機器分野に広く利用されており、これを改質したABS樹脂/ポリカーボネートからなるポリマーアロイ材料は携帯電話、ホイールキャップ等

(3)

特開2001-288354

に利用されている。近年、成形品は軽量化を目的とした薄肉化が進み、従来のポリマーアロイ材料では流動性が劣る、実用衝撃強度（例えば面衝撃性）が劣るなどの問題が生じている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、面衝撃強度及び成形加工性に優れる熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、熱可塑性樹脂組成と耐衝撃性能について検討した結果、グラフト化ゴム質重合体（A1）を含むゴム強化樹脂（A）20～60重量部、及び重量平均分子量が16,000～30,000の芳香族ポリカーボネート（B）40～80重量部を含む熱可塑性樹脂組成物が実際成形品の耐衝撃性強度の指標となる面衝撃強度に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】本第1発明の熱可塑性樹脂組成物は、グラフト化ゴム質重合体（A1）を含む下記に示すゴム強化樹脂（A）20～60重量部、及び重量平均分子量が16,000～30,000の芳香族ポリカーボネート（B）40～80重量部（但し、（A）+（B）=100重量部）を含む熱可塑性樹脂組成物であって、上記グラフト化ゴム質重合体（A1）の粒子が、粒子径80nm以上200nm未満の粒子が30重量%以上、粒子径200nm以上350nm未満の粒子が70重量%以下、粒子径350nm以上の粒子が15重量%以下である分布を有することを特徴とする。そして、上記ゴム強化樹脂（A）は、ガラス転移温度が-40℃以下であるゴム質重合体（a）の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、（メタ）アクリル酸エステル化合物、酸無水物単量体化合物及びマレイミド系化合物の群から選ばれる少なくとも一種の化合物（b）を重合して得られる上記グラフト化ゴム質重合体（A1）を含み、上記ゴム強化樹脂（A）中の上記ゴム質重合体（a）の含有率が10～70重量%であり、且つグラフト化ゴム質重合体（A1）のグラフト率が20～100%である。

【0006】また、本第2発明の熱可塑性樹脂組成物は、グラフト化ゴム質重合体（A1）を含む下記に示すゴム強化樹脂（A）20～60重量部及び重量平均分子量が16,000～30,000の芳香族ポリカーボネート（B）40～80重量部（但し、（A）+（B）=100重量部）を含む熱可塑性樹脂組成物であって、上記ゴム強化樹脂（A）は、粒子径80nm以上200nm未満の粒子が30重量%以上、粒子径200nm以上350nm未満の粒子が70重量%以下、粒子径350nm以上の粒子が15重量%以下である分布を有し、且つガラス転移温度が-40℃以下であるゴム質重合体

（a）の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、（メタ）アクリル酸エステル化合物、酸無水物単量体化合物及びマレイミド系化合物の群から選ばれる少なくとも一種の化合物（b）が重合して得られる上記グラフト化ゴム質重合体（A1）を含み、上記ゴム強化樹脂（A）中の上記ゴム質重合体（a）の含有率が10～70重量%であり、且つグラフト化ゴム質重合体（A1）のグラフト率が20～100%であることを特徴とする。

【0007】また、本第3発明の熱可塑性樹脂組成物は、ゴム強化樹脂（A）20～60重量部及び重量平均分子量が16,000～30,000の芳香族ポリカーボネート（B）40～80重量部（但し、（A）+（B）=100重量部）を含む熱可塑性樹脂組成物であって、上記ゴム強化樹脂（A）は、所定の粒子径分布を有し、且つガラス転移温度が-40℃以下である第1ゴム質重合体（a1）の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、（メタ）アクリル酸エステル化合物、酸無水物単量体化合物及びマレイミド系化合物の群から選ばれる少なくとも一種の第1単量体化合物（b1）がグラフト率が20～100%となるよう重合して得られる第1グラフト化ゴム質重合体（A11）と、前記の粒子径分布と異なる所定の粒子径分布を有し、且つガラス転移温度が-40℃以下である第2ゴム質重合体（a2）の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、（メタ）アクリル酸エステル化合物、酸無水物単量体化合物及びマレイミド系化合物の群から選ばれる少なくとも一種の第2単量体化合物（b2）がグラフト率が20～100%となるよう重合して得られる第2グラフト化ゴム質重合体（A12）と、の少なくとも2種を含み、少なくとも上記第1グラフト化ゴム質重合体（A11）及び上記第2グラフト化ゴム質重合体（A12）の二種を含むゴム強化樹脂（A）中のグラフト化ゴム質重合体の粒子径分布は、粒子径80nm以上200nm未満の粒子が30重量%以上、粒子径200nm以上350nm未満の粒子が70重量%以下、粒子径350nm以上の粒子が15重量%以下であり、ゴム強化樹脂（A）中のゴム質重合体（a）全量の含有率が10～70重量%であり、少なくとも前記第1単量体化合物（b1）及び前記第2単量体化合物（b2）の二種を含む化合物（b）全量が30～90重量%（但し、上記ゴム質重合体（a）全量及び上記化合物（b）全量の合計が100重量%である。）であることを特徴とする。

【0008】本第1発明における上記グラフト化ゴム質重合体（A1）の粒子径分布は、その製造方法を問わないが、製造された熱可塑性樹脂組成物において、グラフト化ゴム質重合体（A1）の粒子径分布が、上記所定の範囲内に入ればよい。例えば、本第2発明による熱可塑性樹脂組成物であっても、本第3発明による熱可塑性樹脂組成物であっても、得られる粒子の粒子径分布が上記

(4)

特開2001-288354

範囲内に入ればよい。

【0009】本第1発明のグラフト化ゴム質重合体(A1)又は第3発明のグラフト化ゴム質重合体(A1=A11+A12+A13+...)の粒子径分布において、粒子径80nm以上200nm未満の粒子は30重量%以上であるが、好ましくは40重量%以上、特に30~80重量%である。また、粒子径200nm以上350nm未満の粒子は70重量%以下であるが、好ましくは60重量%以下、特に20~60重量%である。また、粒子径350nm以上の粒子は15重量%以下(0重量%を含む。)であるが、好ましくは10重量%以下、特に0~10重量%である。

【0010】本発明におけるグラフト化ゴム質重合体(A1)の粒子径分布は、成形時のゴムの配向に大きな関連があり、粒子径分布が上記範囲内に入れば、面衝撃強度が良好となる。ゴムの配向とは、成形時の剪断応力により、ゴム粒子が流動方向に変形する現象であり、配向が大きくなると面衝撃強度が低下する。本第1又は第3発明において、粒子径80nm以上200nm未満の粒子が30重量%未満の場合は、ゴム粒子の応力分散効果が低下するため、面衝撃強度が低下し、粒子径350nm以上の粒子が15重量%を越えると、配向が大きくなり、面衝撃強度が低下する。

【0011】また、本第2発明のゴム質重合体(a)の粒子径分布においても、粒子径80nm以上200nm未満の粒子は30重量%以上であるが、好ましくは40重量%以上、特に30~80重量%である。また、粒子径200nm以上350nm未満の粒子は70重量%以下であるが、好ましくは60重量%以下、特に20~60重量%である。また、粒子径350nm以上の粒子は15重量%以下(0重量%を含む。)であるが、好ましくは10重量%以下、特に0~10重量%である。粒子径80nm以上200nm未満の粒子が30重量%未満の場合は、ゴム粒子の応力分散効果が低下するため、面衝撃強度が低下し、粒子径350nm以上の粒子が15重量%を越えると、配向が大きくなり、面衝撃強度が低下する。

【0012】本第1及び第3発明の上記グラフト化ゴム質重合体(A1)の粒子径は次のように規定される。本発明の熱可塑性樹脂組成物を四酸化オスミウムで染色すると、透過型電子顕微鏡では染色されたグラフト化ゴム質重合体粒子が観察される。この場合、染色されるのはゴム質重合体粒子部分であり、グラフト化ゴム質重合体(A1)の周りに形成されたグラフト重合部分は染色されない。従って、この方法により実際に測定される粒子径は、周りに形成されたグラフト重合部分を除いたゴム質重合体部分の外径とする。従って、本第1及び第3発明におけるグラフト化ゴム質重合体粒子(A1)の粒子径は、周りに形成されたグラフト重合部分を除いたゴム質重合体部分の外径である。尚、このグラフト化ゴム質

重合体(A1)の粒子径分布の測定方法は、実施例に示す。本第2発明におけるゴム質重合体(a)の粒子径は、グラフト重合する前のゴム質重合体粒子自体の外径である。尚、このゴム質重合体(a)の粒子径分布の測定方法は、実施例に示す。

【0013】更に、本第1、第2及び第3発明のゴム質重合体(a)の「ガラス転移温度」は、-40℃以下であり、好ましくは-50℃以下、より好ましくは-60℃以下である。これが-40℃を越えて高くなると、低温下での面衝撃強度が劣るため、好ましくない。

【0014】本第1、第2及び第3発明において、上記「グラフト化ゴム質重合体(A1)のグラフト率」とは、ゴム質重合体にグラフトした単量体化合物(b)の割合であり、次式により求められる値である。

$$\text{グラフト率}(\%) = 100 \times (T - S) / S$$

(但し、「S」はゴム強化樹脂1g中のゴム質重合体の重量を表し、仕込量から計算した値である。また、

「T」はメチルエチルケトン不溶分であり、ゴム強化樹脂1gを50mlのメチルエチルケトン中に投入し、室温下、振とう機で2時間振とうし、遊離の(共)重合体を溶解させ、遠心分離器を用いて、この溶液を15、000rpmで30分間、遠心分離し、得られた不溶分を、真空乾燥により120℃で1時間乾燥したものの重量である。)

本第1、第2及び第3発明におけるグラフト率は20~100%の範囲であり、好ましくは40~100%の範囲、更に好ましくは50~100%の範囲である。このグラフト率が20%未満では、得られる熱可塑性樹脂組成物の面衝撃強度が劣り、100%を越えると、流動性が劣る。このグラフト率が20~100%の範囲の場合は、流動性及び面衝撃強度が良好となる。

【0015】上記ゴム質重合体(a)は、ゴム質を示す重合体であれば、特に限定されない。その例としては、ポリブタジエン、ポリブタジエンの水素添加物、ステレン-ブタジエン共重合体、ステレン-イソブレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、エチレン-プロピレン-(非共役ジエン)系共重合体、エチレン-ブテン-1-(非共役ジエン)共重合体、イソブレン-イソブレン共重合体、アクリルゴム、ステレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、ステレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体、SEBS等の水素添加ジエン系(ブロック、ランダム及びホモ)(共)重合体、ポリウレタンゴム及びシリコンゴム等が挙げられる。上記ステレン-ブタジエン共重合体としては、ステレン-ブタジエンランダム共重合体、ステレン-ブタジエンブロック共重合体、ステレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物などが挙げられる。本発明のゴム質重合体(a)は、一様単独で使用することも、あるいは二種以上を組み合わせ使用することもできる。好ましいゴム質重合体としては、ポリブタジエン、ステレ

(5)

特開2001-288354

ン-ブタジエン共重合体である。

【0016】上記ゴム質重合体(a)の存在下、重合に用いられる「単量体化合物(b)」中の「芳香族ビニル化合物」としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 γ -ブチルスチレン、ビニルトルエン、メチル- α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、ビニルキシレン、N,N-ジエチル- β -アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル- β -アミノメチルスチレン、ビニルピリジン等が挙げられる。好ましくは、スチレン、 α -メチルスチレンが用いられる。また、上記「単量体化合物(b)」中の「シアニ化ビニル化合物」としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトンニトリル、ケイ皮酸ニトリル等が挙げられ、アクリロニトリル、メタクリロニトリルが好ましく用いられる。

【0017】更に、上記「単量体化合物(b)」中の「(メタ)アクリル酸エステル化合物」としては、

(1)アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸アルキルエステルや、

(2)メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸アルキルエステル等が挙げられ、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチルが好ましく用いられる。

【0018】また、上記「単量体化合物(b)」中の「酸無水物単量体化合物」としては、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。上記「単量体化合物(b)」中の「マレイミド系化合物」としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。

【0019】上記「単量体化合物(b)」以外に必要に応じて用いられる単量体化合物としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アミノメチルメタクリレート、アミノプロピルメタクリレート、2-シアノエチルアクリレート、2-シアノエチルメタクリレート、2-シアノプロピルアクリレート等が挙げられる。

【0020】本発明のグラフト化ゴム質重合体(A1)

を形成するゴム質重合体(a)の含有率(重量%)は、このゴム質重合体(a)と重合に用いられる単量体化合物(b)との合計を100重量%とした場合、10~70重量%であり、好ましくは15~70重量%、更に好ましくは20~65重量%である。これが10重量%未満では、面衝撃強度が劣り、70重量%を越えると、成形加工性が劣り、いずれも好ましくない。

【0021】本発明においてゴム強化樹脂(A)を製造する際に、所定のゴム質重合体(a)の存在下、単量体化合物(b)の重合方法としては、乳化重合、溶液重合、塊状重合、懸濁重合等が挙げられるが、乳化重合、溶液重合が好ましく用いられる。本発明のゴム強化樹脂(A)を乳化重合で製造する際には、重合開始剤、連鎖移動剤(分子量調節剤)、乳化剤、水等が用いられる。尚、ゴム強化樹脂(A)を製造するのに用いるゴム質重合体(a)及び単量体化合物(b)は、ゴム質重合体(a)全量の存在下に、単量体化合物(b)を一括添加して重合しても良く、分割もしくは連続添加して重合しても良い。また、これらを組み合わせた方法で重合しても良い。更に、ゴム質重合体(a)の全量又は一部を、重合途中で添加して重合しても良い。

【0022】重合開始剤としては、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、バラメンタンハイドロパーオキサイド等の有機ハイドロパーオキサイド類と含硫ピロリン酸塩、スルホキシレート塩等の還元剤との組み合わせによるレッドックス系、あるいは過硫酸カリウム等の過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ベンゾイルパーオキサイド(BPO)、ラウロイルパーオキサイド、 γ -ブチルパーオキシラウレート、 γ -ブチルパーオキシモノカーボネート等の過酸化物が使用される。上記重合開始剤は、重合に一括又は連続的に添加することができる。更に、重合開始剤の使用量は、単量体化合物(b)に対し、通常、0.1~1.5重量%、好ましくは0.2~0.7重量%である。

【0023】連鎖移動剤は、公知のものが使用でき、例えば、オクチルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、 t -ドデシルメルカプタン、 n -ヘキシルメルカプタン、 n -ヘキサデシルメルカプタン、 n -テトラデシルメルカプタン、 t -テトラデシルメルカプタン等のメルカプタン類、テトラエチルチウラムスルフィド、四塩化炭素、臭化エチレン、ペンタフェニルエタン等の炭化水素塩類、テルペン類又はアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコール、 α -メチルスチレンのダイマー等が挙げられる。これらの連鎖移動剤は、一種単独で使用することも、あるいは二種以上を組み合わせ使用することができる。連鎖移動剤の使用量は単量体化合物(b)に対して、通常、0.05~2.0重量%である。

【0024】乳化重合の場合に使用する乳化剤は、公知

(6)

特開2001-288354

のものが使用でき、例えば、高級アルコールの硫酸エステル、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の脂肪族スルホン酸塩、高級脂肪族カルボン酸塩、ロジン酸塩、リン酸系等のアニオン系界面活性剤、ポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルエーテル型等のノニオン系界面活性剤が挙げられる。これらは、一種単独で使用することも、あるいは二種以上を組み合わせて使用することもできる。乳化剤の使用量は、通常、単量体化合物 (b) に対して0.3~5.0重量%である。

【0025】また、乳化重合では、通常、凝固剤により凝固して得られた粉末を水洗後、乾燥することによってゴム強化樹脂の粉体が得られる。この凝固剤としては、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム等の無機塩や硫酸、塩酸等の酸を使用することができる。

【0026】上記ゴム強化樹脂 (A) には、本第4発明に示すように、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル化合物、酸無水物単量体化合物の群から選ばれた少なくとも一種の化合物 (b) を別途重合した重合体を含有させることができる。この中で、通常、芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物との共重合体、特に、アクリロニトリル-スチレン共重合体等が用いられる。ここで、共重合の場合、上記単量体化合物 (b) と同一の組成であっても、異なっても良い。また、上記重合体は、二種以上の重合体の組み合わせであっても良い。更に、溶液重合が好ましい。

【0027】上記ゴム強化樹脂 (A) のアセトン可溶分の重量平均分子量は、第5発明に示すように、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) による測定で、標準ポリスチレン換算で60,000~180,000の範囲とすることができ、好ましくは70,000~180,000、更に好ましくは80,000~170,000とすることができる。この重量平均分子量が60,000未満では本発明の熱可塑性樹脂を用いた成形品の面衝撃強度が十分でなく、180,000を超えると成形加工性が劣り、肉薄の成形品が得られにくくなる。上記アセトン可溶分は、ゴム強化樹脂 (A) をアセトン中に投入し、振とう機で2時間振とう後、遠心分離器を23,000rpmで30分間作動させ、不要分と可溶分を分離することにより得られるものである。

【0028】本発明のゴム強化樹脂 (A) の配合量は、このゴム強化樹脂 (A) と芳香族ポリカーボネート (B) との合計100重量部に対して、20~60重量部の範囲であり、好ましくは20~55重量部の範囲、更に好ましくは25~50重量部の範囲である。これが20重量部未満では、面衝撃強度が劣り、60重量部を超えると、耐熱性が劣り、いずれも好ましくない。

【0029】上記「芳香族ポリカーボネート (B)」としては、種々のものを用いることができる。例えば、

(1) 種々のジヒドロキシアリール化合物とホスゲンとの反応によって得られるもの (ホスゲン法) でもよいし、(2) ジヒドロキシアリール化合物とジフェニルカーボネートとのエステル交換反応によって得られるもの (エステル交換法) でもよい。また、代表的な芳香族ポリカーボネートとしては、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、即ちビスフェノールAとホスゲンとの反応によって得られるポリカーボネート等である。

【0030】ここで、ポリカーボネートの原料となるジヒドロキシアリール化合物としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホン、ヒドロキノ、レゾルシン等が挙げられ、これらは、一種単独で使用することも、あるいは二種以上を組み合わせて使用することができる。

【0031】上記芳香族ポリカーボネート (B) の重量平均分子量は16,000~30,000であり、好ましくは17,000~28,000、更に好ましくは18,000~26,000である。この重量平均分子量が16,000未満では面衝撃強度が劣り、一方、30,000を超えると成形加工性が劣る。また、二種以上の芳香族ポリカーボネートを用いる場合、混合物の重量平均分子量が上記の範囲にあればよい。

【0032】本第1乃至第5発明の熱可塑性樹脂組成物において、(A)成分と(B)成分の合計中のゴム質重合体 (a) の含有量は5~40重量%が好ましく、より好ましくは、7~30重量%、更に好ましくは、10~28重量%である。ゴム質重合体 (a) の含有量が5重量%未満では十分な面衝撃強度が得られにくく、40重

(7)

特開2001-288354

量%を越えると十分な成形加工性、硬度が得られにくく、好ましくない。

【0033】本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて、ガラス繊維、炭素繊維、ワラストナイト、タルク、マイカ、カオリン、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ミルドファイバー、酸化亜鉛ウィスカー、チタン酸カリウムウィスカー等の充填剤を一種単独で使用することも、あるいは二種以上を組み合わせて使用することもできる。これらの充填剤を配合することで、本発明の熱可塑性樹脂組成物に剛性を付与することができる。また、タルク等を配合することで、本発明の熱可塑性樹脂組成物に艶消し性を付与することができる。上記ガラス繊維、炭素繊維の好ましい形状としては、繊維径が6~20 μ m、繊維長が30 μ m以上である。

【0034】また、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、公知のカップリング剤、難燃剤、抗菌剤、防霉剤、酸化防止剤、耐候（耐光）剤、可塑剤、着色剤（顔料、染料等）、帯電防止剤等の添加剤を、要求される性能を損なわない範囲で配合することができる。

【0035】更に、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、要求される性能に応じて、他の（共）重合体を配合することができる。ここで、他の重合体としては、ポリアミド、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー、ポリフッ化ビニリデン、スチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミドエラストマー-ポリアミドイミドエラストマー、ポリエステルエラストマー、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂等が挙げられる。

【0036】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、各種押し出し機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール、フィードローダー等を用い、各成分を混練りすることにより得られる。好ましい製造方法は、押し出し機、バンバリーミキサーを用いる方法である。各成分の混練りに際しては、各成分を一括しても、また数回に分けて混練りしてもよく、更にバンバリーミキサー、ニーダー等で混練りした後、押し出し機でペレット化することもできる。

【0037】このようにして得られる本発明の熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、シート押し出し、真空成形、異形成形、発泡成形、インジェクションプレス、プレス成形、ブロー成形等によって、OA・家電分野、電気・電子・通信分野、コンピュータ分野、雑貨分野、サニタリー分野、車両分野等の各種成形品にすることができる。

【0038】

【発明の実施の形態】以下に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例及び比較例において、部及び%は特に断らない限り重量基準である。

【0039】1. 評価方法

本実施例において用いられる評価方法は以下の通りである。

(1) グラフト化ゴム質重合体の粒子径分布の測定
熱可塑性樹脂組成物の成形品をミクロトームにより切片の厚みが800~1200Åになるように切削し（光の干渉によって、切片の色が銀色~金色を呈する領域）、四酸化オスミウムで染色し、透過型電子顕微鏡で粒子の分布を観察した。得られた写真を画像解析し、熱可塑性樹脂組成物中のグラフト化ゴム質重合体の粒子径分布を測定した。

(2) ゴム質重合体ラテックスのゴム質重合体の粒子径分布の測定
ゴム質重合体ラテックスのゴム質重合体の粒子径分布は、光散乱法で測定した。測定機器は、大塚電子（株）製、レーザー粒径解析システム「LPA3100」であり、70回積算で、キュムラント法を用いて粒子径分布を測定した。

【0040】(3) 極限粘度

試料1gを20mlのメチルエチルケトン中に投入し、室温下、振とう機で2時間振とうし、遊離の（共）重合体を溶解させ、遠心分離器を用いて、この溶液を15、000rpmで30分間、遠心分離し、分離乾燥後の不溶分を除いた可溶分について測定する。この可溶分を真空乾燥機で十分乾燥した後、メチルエチルケトンに溶解させ、濃度の異なるものを5点作製した。ウペロー粘度管を用い、30℃で各濃度の還元粘度を測定した結果から、極限粘度 $[\eta]$ を求めた。単位はdl/gである。

【0041】(4) 重量平均分子量

芳香族ポリカーボネートを、メチレンクロライドに溶解させ、濃度の異なるものを5点作製した。ウペロー粘度管を用い、20℃で各濃度の還元粘度を測定した結果から極限粘度値を得た。得られた極限粘度値より、Mark-Houwink定数は、Kが 1.23×10^{-4} 、aが0.83である。

【0042】(5) 面衝撃強度（落錐衝撃強度で評価）

（株）島津製作所製、高速衝撃試験機サーボバルサEHF-2H-20Lを用い、50×80×2.4mm厚みの試験片の破壊エネルギーを測定した。測定条件は、試験片受け台径30φ、打撃棒先端12.7R、打撃速度3.1m/sであった。単位は、kgf・mmである。測定温度は23℃であった。

【0043】(6) アセトン可溶分の重量平均分子量
ゴム強化樹脂及び別途重合のアクリロニトリル-スチレン共重合体のアセトン可溶分を抽出し、GPC測定器を用いて、ポリスチレン換算で重量平均分子量を算出した。

【0044】2. ゴム質重合体の調製

ゴム質重合体（イ）~（ハ）として、表1に示すポリブタジエンラテックスを使用した。表1にはガラス転移温

(8)

特開2001-288354

度も示した。尚、表中の*印の数字は、本発明範囲を外れる値又は好ましくない性能値を示す。

【0045】

【表1】

表1

ゴム質重合体	(イ)	(ロ)	(ハ)
ポリブタジエンラテックス 粒子径分布(重量%)			
80nm以上200nm未満	70	20	16
200nm以上350nm未満	20	80	64
350nm以上	10	0	*20
ガラス転移温度 T _g (°C)	-80	-80	-80

【0046】3. ゴム強化樹脂の調製

攪拌機を備えた内容積7リットルのガラス製フラスコに、ロジン酸カリウム塩1.5部、t-ブチルメルカプタン0.1部、イオン交換水100部、及び表2の1段階目重合成分を加えた。攪拌しながら45℃まで昇温後、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.1部、硫酸第一鉄0.003部、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート・二水和物0.2部及びイオン交換水15部よりなる活性剤水溶液、並びにクメンハイドロパーオキシサイド0.1部を添加し、1時間反応を続けた。その後、表2の2段階目重合成分とロジン酸カリウム塩1部、t-ブチルメルカプタン0.1部、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシサイド0.2部、イオン交換水50部からなるインクレメンタル重合成分を3時間にわたって連続的に添加し、重合反応を続けた。添加終了後、更に1時間攪拌を続けた後、2,2-メチレンビス-(4-エチレン-6-tert-ブチルフェノール)0.2部を添加し、反応生成物をフラスコより取り出した。反応生成物のラテックスを塩化カルシウム2部で凝固し、反応生成物を良く水洗した後、75℃で24時間乾燥し、白色粉末のゴム強化樹脂(A-1)を得た。同様にして、ゴム強化樹脂(A-2、A-3)を得た。表2にはグラフト率及び重合転化率も示した。

【0047】

【表2】

表2

	ゴム強化樹脂		
	A-1	A-2	A-3
1段階目重合成分(重量部)			
ゴムラテックス(イ)	40		
ゴムラテックス(ロ)		40	
ゴムラテックス(ハ)			40
スチレン	9	11	9
アクリロニトリル	3	4	3
2段階目重合成分(重量部)			
スチレン	34	32	34
アクリロニトリル	14	13	14
グラフト率(%)	80	50	75
重合転化率(%)	98	97	98

【0048】4. 芳香族ポリカーボネートについて

芳香族ポリカーボネートは以下に示すものを使用した。

(B-1)：重量平均分子量が19,000のポリカーボネート

(B-2)：重量平均分子量が23,000のポリカーボネート

(B'-1)：重量平均分子量が15,000のポリカーボネート

(B'-2)：重量平均分子量が31,000のポリカーボネート

【0049】5. アクリロニトリル-スチレン樹脂の調製

ゴム強化樹脂に含有させる、別途重合のアクリロニトリル-スチレン樹脂を調製した。

(C-1)：アクリロニトリル含有量25重量%、重量平均分子量：140,000

(C-2)：アクリロニトリル含有量24重量%、重量平均分子量：95,000

【0050】6. 実施例1~4、比較例1~3

上記各成分を表3に示す配合割合で、ヘンシェルミキサーにより3分間混合した。その後、ナカタニ機械(株)社製、NVC型50mmベント付き押し出し機でシリンダー設定温度220~250℃で溶融押し出しし、ペレットを得た。得られたペレットを十分に乾燥し、(株)日本製鋼所社製の射出成形機J100E-C5を用い、シリンダー温度240℃、金型温度50℃で射出成形し、耐衝撃性試験用試験片を得た。評価結果も併せて表3に示した。

【0051】

【表3】

(9)

特開2001-288354

表3

組成	種類	(重量%)	実施例				比較例		
			1	2	3	4	1	2	3
ゴム	(A-1)		30	15	25	15		30	30
	(A-2)			15		15			
	(A-3)						30		
強化樹脂	(C-1)		15	15			15	15	15
	(C-2)				20	15			
ポリカーボネート	(B-1)	Mw19,000	95	55			95		
	(B-2)	Mw23,000			55	55			
	(B'-1)	* Mw15,000						55	
	(B'-2)	* Mw31,000							95
成形品のゴム強化樹脂の粒径分布 (重量%)									
80~200nm			70	45	70	45	*16	70	70
200~350nm			20	50	20	50	64	20	20
350nm以上			10	5	10	5	*20	10	10
落錐衝撃強度 (kgf・mm)			218	574	211	520	*31	*10	220
成形加工性			良	良	良	良	良	良	不良
ゴム強化樹脂のアセトン可溶分のMw			140,000	140,000	95,000	95,000	140,000	140,000	140,000

【0052】表3の実施例1~4より明らかなように、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、いずれも落錐衝撃強度、成形加工性において優れている。実施例1、3では、粒子径80nm以上200nm未満のグラフト化ゴム質重合体が70重量%と多量に含んでいても、芳香族ポリカーボネートの重量平均分子量が本発明の範囲内であれば、十分な落錐衝撃強度及び良好な成形加工性を示した。更に、実施例2、4のように、粒子径200nm以上350nm未満のグラフト化ゴム質重合体の配合量が50重量%と多量に含まれる場合には、落錐衝撃強度が2倍以上の優れた値を示した。一方、比較例1は、粒子径80nm以上200nm未満のグラフト化ゴム質重合体が本発明の範囲外に少なくした例であり、落錐衝撃

強度が劣る。比較例2は、芳香族ポリカーボネートの重量平均分子量が本発明の範囲外に小さい例であり、比較例1の場合よりも更に劣っている。比較例3は、芳香族ポリカーボネートの重量平均分子量が本発明の範囲外に大きい例であるが、落錐衝撃強度は実施例1、3と遜色なかったが、成形加工性が不良であった。

【0053】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、面衝撃強度及び成形加工性に優れた性能を発揮する。従って、その成形品はOA・家電分野、電気・電子・通信分野、コンピュータ分野、雑貨分野、サンタリー分野、車両分野等で好適に使用することができる。なかでも軽量化を目的とした薄肉成形品には最適な素材である。

フロントページの続き

(72) 発明者 伊藤 康彦
東京都中央区京橋1丁目18番1号 テクノ
ポリマー株式会社内
(72) 発明者 岩井 一樹
東京都中央区京橋1丁目18番1号 テクノ
ポリマー株式会社内

Fターム(参考) 4J002 AA01Y BC01Y BC03Y BC08Y
BC09Y BC10Y BG04Y BG05Y
BG06Y BG10Y BG11Y BH02Y
BJ00Y BN14X BN15X BN16X
CG01W CG02W CG03W FA08X
FD010 GB00 GC00 GN00
GQ00
4J026 AA12 AA13 AA14 AA17 AA45
AA68 AA69 AB02 AB44 AC01
AC02 AC09 AC10 AC11 AC12
AC16 AC32 AC34 BA05 BA06
BA07 BA27 BA31 BA35 BA38
BA40 BB01 BB02 FA02 GA09